

PAT-NO: JP02001143701A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001143701 A

TITLE: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY CELL

PUBN-DATE: May 25, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAJURA, HISASHI	N/A
YAMAURA, KIYOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

APPL-NO: JP11325940

APPL-DATE: November 16, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/40, H01M004/02 , H01M010/40

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery cell having high performance, high capacity and excellent cycle characteristics.

**SOLUTION:** The non-aqueous electrolyte secondary battery cell includes a negative electrode having a negative electrode active material capable of reversibly doping or de-doping Li; and a positive electrode having a positive electrode active material capable of reversibly doping or de-doping Li and non-aqueous electrolyte. The negative electrode active material at least contains a composite metal material consisting of an alloy phase to be alloyed with Li and an alloy phase difficult to be alloyed with Li.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143701

(P2001-143701A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M	4/40	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		D 5 H 0 1 4
	10/40		Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-325940

(22) 出願日 平成11年11月16日 (1999. 11. 16)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(72) 発明者 梶浦 尚志

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 山浦 潔

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外 2 名)

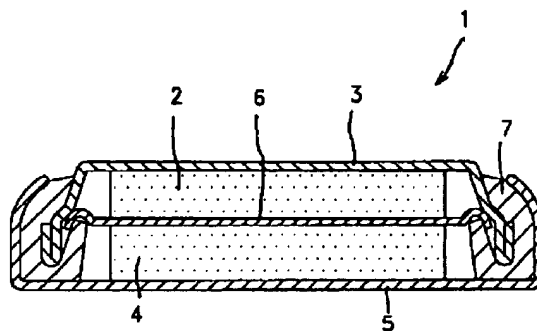
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも高性能で、高容量を有し、サイクル特性に優れる。

【解決手段】 Li を可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、Li を可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、非水電解質とを有してなる非水電解質二次電池において、負極活物質は、少なくとも Li と合金化する合金相及び Li と合金化しにくい合金相からなる複合組織金属材料を含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、Liを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、非水電解質とを有してなる非水電解質二次電池において、

上記負極活物質は、少なくともLiと合金化する合金相及びLiと合金化しにくい合金相からなる複合組織金属材料を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 上記Liと合金化する合金相は、CoSn、CoSn<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Snのうち、少なくとも1種類を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 上記Liと合金化しにくい合金相は、Co<sub>0.7</sub>SnC<sub>0.7</sub>、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C又はNi<sub>3</sub>Cのうち、少なくとも1種類を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。これに伴い、これらの電子機器のポータブル電源として繰り返し充放電可能な二次電池についても小型軽量化が求められている。このため、二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】高性能である二次電池として、例えば、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を負極に用いた非水電解質二次電池は、軽量且つ高容量であるため、携帯電話やノート型パソコン等の携帯用電子機器用途に実用化されて普及している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】また、高エネルギー密度の電池を実現するために、単位体積又は重量当たりのドーブ・脱ドーブ容量が高く、且つリチウムを有効に利用可能である負極材料の開発も進められている。

【0005】例えば、Al、Ge、Si、Sn、Zn、Pb等の金属又は半金属は、リチウムと合金化することが公知であり、これらを合金化してなる金属材料を負極活物質に用いた二次電池が検討されている（特開平10-223221号公報）。さらに、鉄珪化物、ニッケル珪化物及びマンガン珪化物を負極活物質に用いた二次電池が検討されている（特開平5-159780号公報、特開平8-153517号公報、特開平8-153538号公報）。しかしながら、これらの負極活物質を用いた非水電解質二次電池は、サイクル特性が悪いため実用化に至っていない。

【0006】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、金属材料を負極活物質として用

いることにより、サイクル特性に優れ、従来よりも高性能である非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池は、Liを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、Liを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、非水電解質とを有してなる非水電解質二次電池において、負極活物質は、少なくともLiと合金化する合金相及びLiと合金化しにくい合金相からなる複合組織金属材料を含有することを特徴とする。

【0008】以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池では、負極活物質は、少なくともLiと合金化する合金相及びLiと合金化しにくい合金相からなる複合組織金属材料を含有する。これにより、非水電解質二次電池は、リチウムを有効に利用可能な負極を有するものとなる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0010】本発明を適用した非水電解質二次電池は、基本的な構成要素として、正極、負極及び電解質を備える。そして、本発明においては、負極活物質として、少なくとも、Liと合金化する合金相及びLiと合金化しにくい合金相からなる複合組織金属材料を含有するものである。

【0011】ここで、Liと合金化する合金相は、CoSn、CoSn<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Snのうち、少なくとも1種類を含有することが好ましい。また、Liと合金化しにくい合金相は、Co<sub>0.7</sub>SnC<sub>0.7</sub>、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C又はNi<sub>3</sub>Cのうち、少なくとも1種類を含有することが好ましい。更に、複合組織金属材料中には、Sn、Co、Ni或いはCが単相で含有されていても良い。また、複合組織金属材料は、低結晶性であることが好ましい。

【0012】従来、この種の非水電解質二次電池の負極活物質は、Liと合金化する元素からなる金属材料を含有していた。Liと合金化する元素はLiと合金化する際に大きな体積変化を伴うので、この負極活物質を用いた非水電解質二次電池は、サイクル特性が悪いという問題があった。

【0013】そこで、負極活物質が、Liと合金化する合金相とLiと合金化しにくい合金相とを共存させた複合組織金属材料を含有することにより、負極活物質全体としての体積変化が抑制されたと考えた。また、Liと合金化しにくい合金相は金属を含有しているので、導電剤としての働きも期待できる。これにより、この負極活物質は負荷特性の向上を実現できると考えた。

【0014】従って、このような負極活物質を用いてな

る非水電解質二次電池は、リチウムを有効に利用可能な負極を有するものとなる。

【0015】また、上述したような複合組織金属材料と、通常この種の非水電解質二次電池で用いられている従来公知の負極活物質とを併用することも可能である。併用可能な負極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブすることが可能なもの、例えば炭素材料等が挙げられる。

【0016】非水電解質二次電池は、上述した負極活物質を有する負極の他、正極及び電解質等の構成要素を備えるが、他の構成要素は従来のものと同様のものを用いることができる。

【0017】以下、ボタン型の電池を例にして、非水電解質二次電池の構成要素について説明する。

【0018】ボタン型の非水電解質二次電池1は、図1に示すように、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、電解質として電解液を用いる場合には、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。また、電解質として固体電解質やゲル電解質を用いる場合には、固体電解質層、ゲル電解質層を負極2や正極4の活物質層上に形成する。

【0019】負極2は、負極集電体上に、Liを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能であり、先に説明した負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を塗布、乾燥することにより負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えば銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0020】負極活物質層に含有される結着剤としては、この種の電池の負極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。また、負極活物質層には、通常この種の電池に用いられている公知の添加剤等を添加することが可能である。

【0021】負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解質二次電池1の外部負極となる。

【0022】正極4は、正極集電体上に、Liを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を塗布、乾燥することにより正極活物質層が形成されてなる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0023】正極活物質としては、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。例えば、正極活物質としては $\text{CoS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 及び $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のリチウムを含有しない金属硫化物又は酸化物を使用することができる。

【0024】また、正極活物質として、一般式 $\text{LiM}_x\text{O}_2$ （式中、Mは少なくとも一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）で表される化合物を主体と

するリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。これらのリチウム複合酸化物の具体例としては $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiSnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、x及びyは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1$ 、 $0.2$ である。） $\text{LiMnO}_4$ 等を挙げることができる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。

【0025】正極4には、これらの正極活物質を1種類単独で用いても良く、複数種を混合して使用してもよい。

【0026】正極活物質層に含有される結着剤としては、この種の電池の正極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。正極活物質として金属リチウム箔を用いた場合には、結着剤は不要である。

【0027】また、正極活物質層には、通常この種の電池に用いられている公知の導電剤、添加剤等を添加することが可能である。

【0028】正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解質二次電池1の外部正極となる。

【0029】電解質は、液状のいわゆる電解液であってもよいし、固体電解質やゲル状電解液であってもよい。

【0030】電解質を電解液とする場合、非水溶媒としては、通常この種の電池の非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶剤が挙げられる。これらの非水溶媒は、1種類を単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用することも可能である。

【0031】また、電解質を固体電解質やゲル状電解質とする場合には、使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフッオスフェゼン変性ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変性ポリマー等、若しくは弗素系ポリマーとして、例えばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-c-o-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-c-o-テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-c-o-トリフルオロエチレン）等、及びこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0032】上記電解質に溶解（相溶）させる軽金属塩には、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属の塩を使用することができ、電池の種類に応じて適宜定

めることができる。

【0033】例えば、リチウムイオン二次電池を構成する場合、具体的には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{LiSn}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 等のリチウム塩を使用することができる。

【0034】セパレータ6は、正極4と負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解質二次電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができる。例えば、不織布、透液性を備える多孔質材料(具体的にはポリプロピレン等)からなる高分子フィルム等が用いられる。なお、電解質として固体電解質、ゲル電解質を用いた場合には、このセパレータ6は必ずしも設けなくともよい。

【0035】絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0036】以上のように構成された非水電解質二次電池1では、負極活物質は、少なくとも、 $\text{Li}$ と合金化する元素及び $\text{Li}$ と合金化しにくい元素からなる複合組織金属材料を含有する。従って、この非水電解質二次電池1としては、非常に高い容量を有すると共に、サイクル特性に優れたものとなる。

【0037】また、 $\text{Li}$ と合金化する合金相は、 $\text{CoSn}$ 、 $\text{CoSn}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$ のうち、少なくとも1種類を含有することにより、非水電解液二次電池1としてはサイクル特性がより向上したものとなる。更に、 $\text{Li}$ と合金化しにくい合金相は、 $\text{Co}_3\text{SnCo}_{0.7}$ 、 $\text{Co}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{C}$ 又は $\text{Ni}_3\text{C}$ のうち、少なくとも1種類を含有することにより、非水電解質二次電池1としては、サイクル特性がより向上したものとなる。

【0038】なお、本発明に係る非水電解質二次電池は、円筒型、角型及びボタン型等、形状については特に限定されることはなく、薄型、大型等、任意のサイズとすることができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を適用した非水電解質二次電池について、具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0040】ここでは、サンプルとして、まず、負極活物質となる複合組織金属材料を複数作製し、次に、これらの負極活物質を用いた非水電解液二次電池を複数個作製した。そして、これらサンプルを用いて、複合組織金属材料の相違に対して、電池特性を評価した。

【0041】サンプル1

負極の作製方法は、以下の通りである。まず、負極活物質となる複合組織金属材料を作製した。初めに、 $\text{Co}$ 粉末、 $\text{Sn}$ 粉末及び黒鉛粉末を、重量比で6:8:6:9:1となるように秤量して混合粉末とした。次に、こ

の混合粉末5gをボールミル用ポットに入れ、アルゴン雰囲気中で密閉し、直径10mmのスチール球25個を用いてボールミル操作を27時間施した後に分級して、粒子の大きさが75 $\mu\text{m}$ 以下の複合組織金属材料を得た。

【0042】次に、負極活物質として上述のようにして作製された複合組織金属材料サンプルを75重量部と、導電剤として黒鉛粉末を20重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部とを混合して負極合剤を作製した。次に、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン中に分散させて負極合剤スラリーとした。そして、この負極合剤スラリーを、負極集電体となるSUSメッシュ状に均一に塗布、乾燥させて負極活物質層を形成した。

【0043】そして、負極活物質層が形成されたSUSメッシュを、直径を15.5mmとして円板状に打ち抜くことにより負極とした。なお、この負極1個には、50mgの負極活物質が担持されている。

【0044】また、正極としては、厚さが1.85mmであるリチウム金属箔を負極と略同形に打ち抜いたものを使用した。また、電解液としては、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0045】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、コイン型テストセルを作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製微細孔膜を使用した。

【0046】サンプル2

複合組織金属材料を作製する際に、ボールミル操作を40時間行うこと以外は、サンプル1と同様にしてテストセルを作製した。

【0047】サンプル3

複合組織金属材料を作製する際に、ボールミル操作を60時間行うこと以外は、サンプル1と同様にしてテストセルを作製した。

【0048】サンプル4

複合組織金属材料の合成材料として、 $\text{Ni}$ 粉末、 $\text{Sn}$ 粉末及び黒鉛炭素粉末を、重量比で16:3:3:3:1となるように秤量してなる混合粉末をもちいること以外は、サンプル1と同様にしてテストセルを作製した。

【0049】サンプル5

負極活物質として、混合粉末5gをメノウ乳鉢に入れて乳棒により十分に混合した複合組織金属材料を用いること以外は、サンプル1と同様にしてテストセルを作製した。

【0050】サンプル6

複合組織金属材料の合成材料として、 $\text{Co}$ 粉末及び $\text{Sn}$

粉末を原子数比で1:2となるように秤量した混合粉末をもちいること以外は、サンプル1と同様にしてテストセルを作製した。

#### 【0051】サンプル7

複合組織金属材料の合成材料として、Ni粉末及びSn粉末を重量比で2:1となるように秤量した混合粉末をもちいること以外は、サンプル1と同様にしてテストセルを作製した。

【0052】次に、上述のようにして作製された各サンプルの複合組織金属材料について、X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件は以下の通りである。

【0053】X線光源: CuK $\alpha$ 線 (グラファイトモノクロメータにより単色化されている)

X線出力: 40kV $\sim$ 100mA

発散スリット: 1/2deg

錯乱スリット: 1/2deg

受光スリット: 0.15mm

測定角度 : 30°  $\leq 2\theta \leq$  50°

【0054】サンプル3で作製された複合組織金属材料のX線回折パターンを、図2に示す。図2から、サンプル3で作製された複合組織金属材料はCo<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>を含有することがわかる。この複合組織金属材料では、理論上において、上述した重量比でCo粉末、Sn粉末及び黒鉛粉末を混合することにより、CoSn<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>及び黒鉛相が重量比で24:72:4の割合で得られる。しかし、図2においてCo<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>相以外の相による回折ピークが認められなかったのは、サンプル3の複合組織金属材料は、CoSn<sub>2</sub>及び黒鉛相の含有量が少ないことによる。また、サンプル1及び2で作製された複合組織金属材料はCo<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>を含有することが、X線回折により同様にして確認されている。

【0055】サンプル4で作製された複合組織金属材料は、X線回折により、Ni<sub>3</sub>Cを含有することが確認された。この複合組織金属材料では、理論上において、上述した重量比でNi粉末、Sn粉末及び黒鉛粉末を混合することにより、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn及びNi<sub>3</sub>Cが重量比で8.3:8.3:8.3:75の割合で得られる。

【0056】サンプル5で作製された複合組織金属材料には、X線回折によりLiと合金化する合金相であるCoSn、CoSn<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn、及びLiと合金化しにくい合金相であるCo<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C又はNi<sub>3</sub>Cのうち、何れも含有されないことが確認された。

【0057】サンプル6で作製された複合組織金属材料のX線回折パターンを、図3に示す。図3から、サンプル6で作製された複合組織金属材料は、CoSn<sub>2</sub>を含有することがわかる。

【0058】サンプル7で作製された複合組織金属材料

は、X線回折により、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>及び/又はNi<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>を含有することが確認された。

【0059】次に、上述のようにして作製されたサンプル1～サンプル7のテストセルについて、電池の特性評価をするために充放電試験を行い、電池の特性評価をした。以下に特性評価の方法を示す。

【0060】<電池の特性評価>まず、各テストセルに対して、電流値を0.2mA/cm<sup>2</sup>として定電流充電を行い、端子間電圧0.0V (Li<sup>+</sup>/Li) に達したら電流値を絞り、電流値が0.01mA/cm<sup>2</sup>以下に達したら充電を終了させた。次に、電流値を0.2mA/cm<sup>2</sup>として定電流放電を行い、電池電圧が1.5V (Li<sup>+</sup>/Li) に低下した時点で放電を終了させた。この過程を1サイクルとし、5サイクルまでの放電容量を得た。そして、容量維持率S=C(N)/C(1)×100 [%] を求めた。なお、容量維持率Sにおいて、C(1)は1サイクル目の放電容量を表し、C(N)はNサイクル目の放電容量を表す。また、この測定はすべて常温(23℃)で行われた。

【0061】以上のようにして求められた各サンプルの電池の容量維持率と、充放電サイクルとの関係を図4に示す。

【0062】図4から明らかなように、複合組織金属材料に含有されるLiと合金化しにくい合金相が、Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C又はNi<sub>3</sub>Cのうち少なくとも1種類を含有するサンプル1～4の非水電解液二次電池は、Liと合金化しにくい合金相が存在しないサンプル6及びサンプル7の非水電解液二次電池と比較すると、容量維持率がより良い。

【0063】従って、複合組織金属材料において、合金化しにくい合金相は、Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C又はNi<sub>3</sub>Cのうち、少なくとも1種類を含有することが好ましく、これにより非水電解液二次電池としては、サイクル特性がより優れたものとなることがわかった。

【0064】また、複合組織金属材料を合成する際に、ボールミル操作により混合して確実に合金化したサンプル1～4は、メノウ乳鉢で30分間混合しただけのサンプル5よりも、容量維持率がより良い。従って、複合組織金属材料を合成する際に合金化を確実に行うことにより、非水電解液二次電池としては、サイクル特性がより向上したものとなることがわかった。

#### 【0065】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解質二次電池は、負極活物質が少なくともLiと合金化する合金相及びLiと合金化しにくい合金相からなる複合組織金属材料を含有するので、サイクル特性に優れたものとなる。

【0066】特に、Liと合金化する合金相は、CoSn、CoSn<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>S

$\text{Ni}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$ のうち、少なくとも1種類を含有し、 $\text{Li}$ と合金化しにくい合金相は、 $\text{Co}_3\text{SnCo}_{0.7}$ 、 $\text{Co}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{C}$ 又は $\text{Ni}_3\text{C}$ のうち、少なくとも1種類を含有することにより、非水電解質二次電池は、サイクル特性がより向上し、従来にない高性能を備える。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解質二次電池の断面図である。

【図2】サンプル3で作製された複合組織金属材料のX

線回折パターンを示す図である。

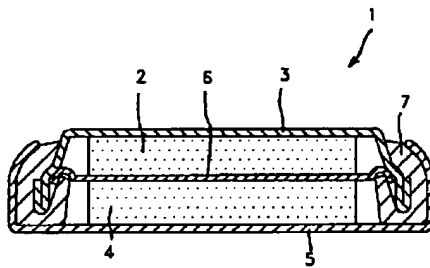
【図3】サンプル6で作製された複合組織金属材料のX線回折パターンを示す図である。

【図4】サンプル1～7の非水電解質二次電池の、容量維持率と充放電サイクルとの関係を示す特性図である。

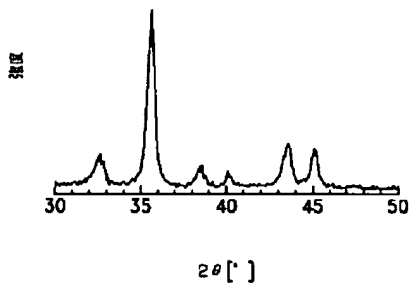
【符号の説明】

1 非水電解質二次電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガスケット

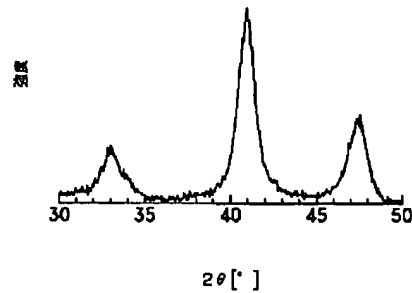
【図1】



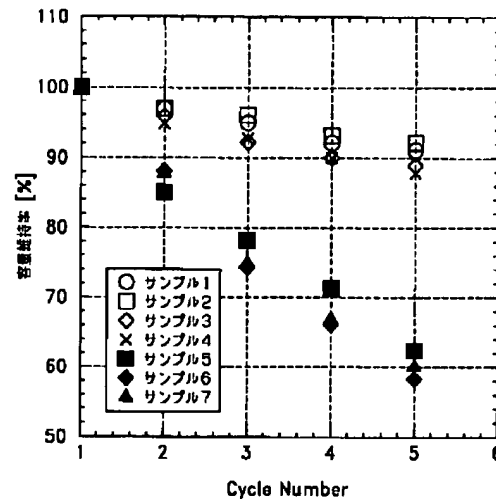
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB02 BC01 BC06 BD03  
 5H014 AA02 EE05 HH01  
 5H029 AJ05 AK03 AK19 AL06 AL11  
 AL12 AL18 AM01 AM02 AM03  
 AM07 AM11 AM16 BJ02 BJ03  
 BJ04 DJ16 DJ17 HJ02

ACCESSION NUMBER: 2001:377176 HCAPLUS  
 DOCUMENT NUMBER: 134:355496  
 TITLE: Secondary nonaqueous electrolyte  
 batteries  
 INVENTOR(S): Kajiura, Hisashi; Yamaura, Kiyoshi  
 PATENT ASSIGNEE(S): Sony Corp., Japan  
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: Japanese  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2001143701	A2	20010525	JP 1999-325940	19991116
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1999-325940				

AB The **batteries** have Li intercalating **electrodes** and nonaq. electrolyte soln., where the **anode** active mass contains a Li alloying alloy phase and a Li nonalloying alloy phases. The alloying phase is preferably CoSn, CoSn<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, and/or Ni<sub>3</sub>Sn; and the nonalloying phase is Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>, Co<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>C, and/or Ni<sub>3</sub>C.

IT 339334-52-0, Cobalt tin carbide (Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>)  
 RL: DEV (Device component use); USES (Uses)  
 (anodes from alloys contg. lithium alloying and nonalloying phases for secondary lithium **batteries**)

RN 339334-52-0 HCAPLUS

CN Cobalt tin carbide (Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>) (9CI) (CA INDEX NAME)

Component	Ratio	Component Registry Number
Co	3	7440-48-4
C	0.7	7440-44-0
Sn	1	7440-31-5

IC ICM H01M004-40  
 ICS H01M004-02; H01M010-40

CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

ST secondary lithium **battery anode** alloy compn;  
 lithium alloying nonalloying phase **battery anode**  
 alloy; cobalt tin alloy lithium **battery anode**;  
 nickel tin alloy lithium **battery anode**; carbon  
 metal alloy lithium **battery anode**

IT **Battery anodes**  
 (anodes from alloys contg. lithium alloying and nonalloying phases for secondary lithium **batteries**)

IT 7439-93-2, Lithium, uses 12011-59-5, Cobalt carbide (Co<sub>3</sub>C)  
 12012-02-1, Nickel carbide (Ni<sub>3</sub>C) 12059-23-3 12059-24-4  
 12192-29-9, Cobalt carbide (Co<sub>2</sub>C) 12202-01-6 12297-65-3  
 12394-61-5 12526-67-9 339334-52-0, Cobalt tin carbide (Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>)  
 RL: DEV (Device component use); USES (Uses)  
 (anodes from alloys contg. lithium alloying and nonalloying phases for secondary lithium **batteries**)

L38 ANSWER 9 OF 16 HCAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
 ACCESSION NUMBER: 2001:326361 HCAPLUS



**\*NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]  
[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]  
[Description of the Prior Art] In recent years, portable electronic equipment appears mostly and the small lightweight-ization is attained. In connection with this, small lightweight-ization is repeatedly called for also about the rechargeable battery in which charge and discharge are possible as a portable power source of these electronic equipment. For this reason, the researches and developments for raising the energy density of a rechargeable battery are furthered actively.  
[0003] Since the nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which used for the negative electrode the carbon material in which a dope and a dedope of a lithium are possible as a highly efficient rechargeable battery are a light weight and high capacity, they are put in practical use by portable electronic device applications, such as a cellular phone and a notebook sized personal computer, and have spread.

[0004]  
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Moreover, in order to realize the cell of a high energy consistency, unit volume, or the dope and dedope capacity per weight is high, and development of an available negative-electrode ingredient is also effectively furthered in the lithium.

[0005] For example, the rechargeable battery which used for the negative-electrode active material the metallic material which alloying with a lithium is well-known as for a metal or semimetals, such as aluminum, germanium, Si, Sn, Zn, and Pb, and comes to alloy these is examined (JP,10-223221,A). Furthermore, the rechargeable battery which used iron silicide, nickel silicide, and manganese silicide for the negative-electrode active material is examined (JP,5-159780,A, JP,8-153517,A, JP,8-153538,A). However, since the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using these negative-electrode active materials has the bad cycle property, it has not resulted in utilization.

[0006] By being proposed in view of such the conventional actual condition, and using a metallic material as a negative-electrode active material, this invention is excellent in a cycle property, and aims at offering a nonaqueous electrolyte rechargeable battery more highly efficient than before.

[0007]  
[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to have the negative electrode which has for Li the negative-electrode active material in which a dope and a dedope are possible reversibly, the positive electrode which has for Li the positive active material in which a dope and a dedope are possible reversibly, and nonaqueous electrolyte A negative-electrode active material is characterized by containing the complex tissue metallic material which serves as Li, an alloy phase to alloy, and Li from the alloy phase which is hard to alloy at least.

[0008] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention constituted as mentioned above, a negative-electrode active material contains the complex tissue metallic material which serves as Li, an alloy phase to alloy, and Li from the alloy phase which is hard to alloy at least. Thereby, a nonaqueous electrolyte rechargeable battery has an available negative electrode for a lithium effectively.

[0009]  
[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of concrete operation of this invention is explained to a detail, referring to a drawing.

[0010] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which applied this invention is equipped with a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte as a fundamental component. And in this invention, the complex

tissue metallic material which serves as Li, an alloy phase to alloy, and Li from the alloy phase which is hard to alloy at least as a negative-electrode active material is contained.

[0011] Here, as for Li and the alloy phase to alloy, it is desirable to contain at least one kind in CoSn, CoSn<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, and nickel<sub>3</sub>Sn. Moreover, as for Li and the alloy phase which is hard to alloy, it is desirable to contain at least one kind in Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>, Co<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>C, or nickel<sub>3</sub>C. Furthermore, in the compound group Orikane group ingredient, Sn, Co, nickel, or C may contain in single phase. Moreover, as for a complex tissue metallic material, it is desirable that it is low crystallinity.

[0012] Conventionally, the negative-electrode active material of this kind of nonaqueous electrolyte rechargeable battery contained the metallic material which consists of Li and an element to alloy. Since Li and the element to alloy were accompanied by the big volume change when alloying them with Li, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using this negative-electrode active material had the problem that a cycle property was bad.

[0013] Then, the negative-electrode active material thought that the volume change as the whole negative-electrode active material was controlled by containing the complex tissue metallic material which made Li, the alloy phase to alloy, Li, and the alloy phase which is hard to alloy live together. Moreover, since Li and the alloy phase which is hard to alloy contain the metal, the work as an electric conduction agent is also expectable. This thought that this negative-electrode active material could realize improvement in a load characteristic.

[0014] Therefore, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to use such a negative-electrode active material has an available negative electrode for a lithium effectively.

[0015] Moreover, it is also possible to use together a complex tissue metallic material which was mentioned above, and the conventionally well-known negative-electrode active material usually used with this kind of nonaqueous electrolyte rechargeable battery. As a negative-electrode active material which can be used together, the thing which has possible a dope / dedoping, for example, a carbon material etc., is mentioned in a lithium.

[0016] Although a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is equipped with components, such as a positive electrode besides [ which has the negative-electrode active material mentioned above ] a negative electrode, and an electrolyte, other components can use the conventional thing and the same thing.

[0017] Hereafter, the cell of a carbon button mold is made into an example, and the component of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is explained.

[0018] In equipping the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 of a carbon button mold with the separator 6 allotted between a negative electrode 2, the negative-electrode can 3 which holds a negative electrode 2, the positive electrode 4, the positive-electrode can 5 which holds a positive electrode 4, and a positive electrode 4 and a negative electrode 2 as shown in drawing 1, and an insulating gasket 7 and using the electrolytic solution as an electrolyte, it comes to fill up nonaqueous electrolyte in the negative-electrode can 3 and the positive-electrode can 5. Moreover, in using a solid electrolyte and a gel electrolyte as an electrolyte, it forms a solid electrolyte layer and a gel electrolyte layer on the active material layer of a negative electrode 2 or a positive electrode 4.

[0019] the negative electrode with which a negative electrode 2 contains the negative-electrode active material which a dope and a dedope are reversibly possible, and explained Li previously, and a binder on a negative-electrode charge collector -- it comes to form a negative-electrode active material layer by applying a mixture and drying As a negative-electrode charge collector, copper foil, a nickel foil, etc. are used, for example.

[0020] As a binder contained in a negative-electrode active material layer, the well-known resin ingredient usually used as a binder of the negative-electrode active material layer of this kind of cell can be used. Moreover, it is possible to add the well-known additive usually used for this kind of cell to a negative-electrode active material layer.

[0021] The negative-electrode can 3 holds a negative electrode 2, and serves as an external negative electrode of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1.

[0022] the positive electrode with which a positive electrode 4 contains for Li the positive active material and the binder in which a dope and a dedope are possible reversibly on a positive-electrode charge collector -- it comes to form a positive-active-material layer by applying a mixture and drying As a positive-electrode charge collector, aluminium foil etc. is used, for example.

[0023] As positive active material, a metallic oxide, metallic sulfide, or a specific macromolecule can be used according to the class of cell made into the purpose. For example, the metallic sulfide or the oxide which does not contain the lithium of CoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade as positive active material can be used.

[0024] Moreover, the lithium multiple oxide which makes a subject the compound expressed with a general formula LiM<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M expresses the transition metals more than a kind at least among a formula, and x changes with charge-and-discharge conditions of a cell, and is usually 0.05≤x≤1.10.) as positive active material can be used. As transition metals M which constitute this lithium multiple oxide, Co, nickel, Mn, etc. are desirable. As an example of these

lithium multiple oxides,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiSnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  (among a formula,  $x$  and  $y$  change with charge-and-discharge conditions of a cell, and are usually  $0 < x < 1$  and  $0.7 < y < 1.02$ ), and  $\text{LiMnO}_4$  grade can be mentioned. These lithium multiple oxides can generate the high voltage, and serve as positive active material which was excellent in energy density.

[0025] Such positive active material may be used for a positive electrode 4 by the one-kind independent, and two or more sorts may be mixed and used for it.

[0026] As a binder contained in a positive-active-material layer, the well-known resin ingredient usually used as a binder of the positive-active-material layer of this kind of cell can be used. The binder is unnecessary when a metal lithium foil is used as positive active material.

[0027] Moreover, it is possible to add the well-known electric conduction agent usually used for this kind of cell, an additive, etc. in a positive-active-material layer.

[0028] The positive-electrode can 5 holds a positive electrode 4, and serves as an external positive electrode of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1.

[0029] An electrolyte may be the so-called liquefied electrolytic solution, and may be a solid electrolyte and a gel electrolyte.

[0030] When using an electrolyte as the electrolytic solution, as a non-aqueous solvent, the various non-aqueous solvents usually used for the nonaqueous electrolyte of this kind of cell can be used. Specifically, organic solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dimethoxymethane, diethoxy ethane, gamma-butyrolactone, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, sulfolane, 1, and 3-dioxolane, are mentioned. One kind may be used independently, and these non-aqueous solvents can also mix and use two or more kinds.

[0031] moreover, in using an electrolyte as a solid electrolyte or a gel electrolyte As polymeric materials to be used, silicon gel, acrylic gel, acrylonitrile gel, As fluorine system polymers, such as the poly FOSUFAZEN denaturation polymer, polyethylene oxide, polypropylene oxide and these compound polymers and crosslinked polymer, and a denaturation polymer For example, Pori (vinylidene fluoro RAIDO) and Pori (vinylidene fluoro RAIDO-co-hexafluoropropylene), Although such mixture can carry out various use of Pori (vinylidene fluoro RAIDO-co-tetrafluoroethylene), Pori (vinylidene fluoro RAIDO-co-trifluoro ethylene), etc., of course, it is not limited to these.

[0032] The salt of light metals, such as a lithium, sodium, and aluminum, can be used for the light metal salt dissolved in the above-mentioned electrolyte (compatibility), and it can set to it suitably according to the class of cell.

[0033] for example, the case where a rechargeable lithium-ion battery is constituted -- concrete --  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiCF}_3$  -- lithium salt, such as  $\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , and  $\text{LiSn}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ , can be used.

[0034] A separator 6 can make a positive electrode 4 and a negative electrode 2 able to estrange, and the well-known ingredient usually used as a separator of this kind of nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be used for it. For example, the high polymer film which consists of a nonwoven fabric and porous materials (specifically polypropylene etc.) equipped with liquid permeability is used. In addition, when a solid electrolyte and a gel electrolyte are used as an electrolyte, it is not necessary to necessarily form this separator 6.

[0035] The insulating gasket 7 is incorporated and united with the negative-electrode can 3. This insulating gasket 7 is for preventing exsorption of the nonaqueous electrolyte with which it filled up in the negative-electrode can 3 and the positive-electrode can 5.

[0036] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 constituted as mentioned above, a negative-electrode active material contains the complex tissue metallic material which serves as Li, an element to alloy, and Li from the element which is hard to alloy at least. Therefore, while having a very high capacity as this nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1, it becomes the thing excellent in the cycle property.

[0037] Moreover, Li and the alloy phase to alloy become that whose cycle property improved more as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 by containing at least one kind in  $\text{CoSn}$ ,  $\text{CoSn}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{nickel}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{nickel}_3\text{Sn}_2$ , and  $\text{nickel}_3\text{Sn}$ . Furthermore, Li and the alloy phase which is hard to alloy become that whose cycle property improved more as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 by containing at least one kind in  $\text{Co}_3\text{SnC}$  0.7,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ , or  $\text{nickel}_3\text{C}$ .

[0038] In addition, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is not limited especially about a configuration, and can make cylindrical, a square shape, a carbon button mold, etc. the size of a thin shape, large-sized \*\*, and arbitration.

[0039]

[Example] Hereafter, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which applied this invention is explained based on a concrete experimental result.

[0040] Here, two or more complex tissue metallic materials used as a negative-electrode active material were first

produced as a sample, next two or more nonaqueous electrolyte rechargeable batteries using these negative-electrode active materials were produced. And the cell property was evaluated to the difference of a complex tissue metallic material using these samples.

[0041] The production approach of sample 1 negative electrode is as follows. First, the complex tissue metallic material used as a negative-electrode active material was produced. Weighing capacity of introduction, Co powder, Sn powder, and the graphite powder was carried out, and they were used as mixed powder so that it might be set to 6.8:6.9:1 by the weight ratio. Next, 5g of this mixed powder was put into the pot for ball mills, and it sealed in argon atmosphere, after performing ball mill actuation for 27 hours using 25 steel balls with a diameter of 10mm, it classified, and the magnitude of a particle obtained the complex tissue metallic material 75 micrometers or less.

[0042] next, the complex tissue metallic material sample produced as mentioned above as a negative-electrode active material -- as 75 weight sections and an electric conduction agent -- graphite powder -- as 20 weight sections and a binder -- polyvinylidene fluoride -- 5 weight sections -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was produced. next, this negative electrode -- a mixture is distributed in the N-methyl-2-pyrrolidone which is a solvent -- making -- a negative electrode -- a mixture -- it considered as the slurry. and this negative electrode -- a mixture -- the shape of an SUS mesh used as a negative-electrode charge collector was made to apply and dry a slurry to homogeneity, and the negative-electrode active material layer was formed.

[0043] And it considered as the negative electrode by piercing the SUS mesh in which the negative-electrode active material layer was formed to disc-like, using a diameter as 15.5mm. In addition, the 50mg negative-electrode active material is supported by this one negative electrode.

[0044] Moreover, as a positive electrode, thickness used what pierced the lithium metallic foil which is 1.85mm to a negative electrode and abbreviation isomorphism. Moreover, as the electrolytic solution, nonaqueous electrolyte was prepared by dissolving LiPF<sub>6</sub> in the amount mixed solvent of isochore of propylene carbonate and dimethyl carbonate by the concentration of 1 mol/l.

[0045] The positive electrode obtained as mentioned above was held in the positive-electrode can, the negative electrode was held in the negative-electrode can, and the separator was allotted between the positive electrode and the negative electrode. Nonaqueous electrolyte was poured in into the positive-electrode can and the negative-electrode can, and the coin mold test cell was produced by fixing a positive-electrode can and a negative-electrode can in total. In addition, the micropore film made from polypropylene was used as a separator.

[0046] When producing a sample 2 complex-tissue metallic material, the test cell was produced like the sample 1 except performing ball mill actuation for 40 hours.

[0047] When producing a sample 3 complex-tissue metallic material, the test cell was produced like the sample 1 except performing ball mill actuation for 60 hours.

[0048] The test cell was produced like the sample 1 except nickel powder, Sn powder, and graphite powder being as a synthetic ingredient of a sample 4 complex-tissue metallic material with the mixed powder which carries out weighing capacity and becomes so that it may be set to 16.3:3.3:1 by the weight ratio.

[0049] The test cell was produced like the sample 1 except using the complex tissue metallic material which put 5g of mixed powder into the agate mortar, and was fully mixed by the pestle as a sample 5 negative-electrode active material.

[0050] The test cell was produced like the sample 1 except being with the mixed powder which carried out weighing capacity of Co powder and the Sn powder as a synthetic ingredient of a sample 6 complex-tissue metallic material so that it might be set to 1:2 by the atomic ratio.

[0051] The test cell was produced like the sample 1 except being with the mixed powder which carried out weighing capacity of nickel powder and the Sn powder as a synthetic ingredient of a sample 7 complex-tissue metallic material so that it might be set to 2:1 by the weight ratio.

[0052] Next, the X diffraction pattern was measured about the complex tissue metallic material of each sample produced as mentioned above. The Measuring condition of a powder X diffraction is as follows.

[0053] X line light source: CuK alpha rays (monochrome-ized by the graphite monochromator)

X-ray output: -- 40kV - 100mA divergent slit: -- 1 / 2deg distraction slit: -- 1 / 2deg light-receiving slit: -- 0.15mm measurement include angle : 30 degree<=2 -- theta<=50 degrees [0054] The X diffraction pattern of the compound

group Orikane group ingredient produced with the sample 3 is shown in drawing 2 . Drawing 2 shows that the compound group Orikane group ingredient produced with the sample 3 contains Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>. At this complex tissue metallic material, CoSn<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>SnC<sub>0.7</sub>, and a graphite phase are obtained at a rate of 24:72:4 by the weight ratio by mixing Co powder, Sn powder, and graphite powder by the weight ratio mentioned above on the theory. However, the compound group Orikane group ingredient of a sample 3 depends on that there are few contents of CoSn<sub>2</sub> and a

graphite phase that the diffraction peak by phases other than  $\text{Co}_3\text{SnC}_{0.7}$  phase was not accepted in drawing 2. Moreover, it is similarly checked according to the X diffraction that the complex tissue metallic material produced with samples 1 and 2 contains  $\text{Co}_3\text{SnC}_{0.7}$ .

[0055] It was checked that the complex tissue metallic material produced with the sample 4 contains nickel<sub>3</sub>C according to an X diffraction. At this complex tissue metallic material, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn, and nickel<sub>3</sub>C are obtained at a rate of 8.3:8.3:8.3:75 by the weight ratio by mixing nickel powder, Sn powder, and graphite powder by the weight ratio mentioned above on the theory.

[0056] CoSn which is the alloy phase alloyed with Li according to an X diffraction in the complex tissue metallic material produced with the sample 5, and CoSn<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub> -- Sn<sub>2</sub> and nickel<sub>3</sub> -- Sn<sub>4</sub> and nickel<sub>3</sub> -- Sn<sub>2</sub> and nickel<sub>3</sub> -- containing neither among  $\text{Co}_3\text{SnC}_{0.7}$  which are Sn and Li, and the alloy phase that is hard to alloy,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ , or nickel<sub>3</sub>C was checked.

[0057] The X diffraction pattern of the compound group Orikane group ingredient produced with the sample 6 is shown in drawing 3. Drawing 3 shows that the compound group Orikane group ingredient produced with the sample 6 contains  $\text{CoSn}_2$ .

[0058] It was checked that the complex tissue metallic material produced with the sample 7 contains nickel<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> and/or nickel<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> according to an X diffraction.

[0059] Next, about the test cell of the sample 1 produced as mentioned above - a sample 7, in order to carry out characterization of a cell, the charge and discharge test was performed, and characterization of a cell was carried out. The approach of characterization is shown below.

[0060] <the characterization of a cell> -- constant-current charge is first performed by making a current value into 0.2 mA/cm<sup>2</sup> to each test cell, if it amounts to electrical-potential-difference 0.0V (Li+/Li) between terminals, a current value will be extracted, and charge was terminated when the current value reached two or less 0.01 mA/cm. Next, constant-current discharge is performed by making a current value into 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, and discharge was terminated when cell voltage fell to 1.5V (Li+/Li). This process was made into 1 cycle and the discharge capacity to 5 cycle was obtained. And it asked for capacity maintenance-factor  $S = C(N) / C(1) \times 100[\%]$ . In addition, in the capacity maintenance factor S, C (1) expresses the discharge capacity of 1 cycle eye, and C (N) expresses the discharge capacity of N cycle eye. Moreover, the whole of this measurement was performed in ordinary temperature (23 degrees C).

[0061] Relation with a charge-and-discharge cycle is indicated to be the capacity maintenance factor of the cell of each sample called for as mentioned above to drawing 4.

[0062] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of Li contained into a compound group Orikane group ingredient and the samples 1-4 to which the alloy phase which is hard to alloy contains at least one kind in  $\text{Co}_3\text{SnC}_{0.7}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ , or nickel<sub>3</sub>C has a more good capacity maintenance factor as compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the sample 6 in which Li and the alloy phase which is hard to alloy do not exist, and a sample 7 so that clearly from drawing 4.

[0063] Therefore, in the complex tissue metallic material, as for the alloy phase which is hard to alloy, it was desirable to have contained at least one kind in  $\text{Co}_3\text{SnC}_{0.7}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ , or nickel<sub>3</sub>C, and it turned out that a cycle property becomes what was more excellent as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery by this.

[0064] Moreover, in case a complex tissue metallic material is compounded, the samples 1-4 which mixed by ball mill actuation and were alloyed certainly have a capacity maintenance factor more better than the sample 5 mixed for 30 minutes with the agate mortar. Therefore, when compounding a complex tissue metallic material, by ensuring alloying showed becoming that whose cycle property improved more as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0065]

[Effect of the Invention] Since the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention contains the complex tissue metallic material with which a negative-electrode active material serves as Li, an alloy phase to alloy, and Li from the alloy phase which is hard to alloy at least, it becomes the thing excellent in the cycle property, so that clearly also from the above explanation.

[0066] Especially Li and the alloy phase to alloy The inside of CoSn, CoSn<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, and nickel<sub>3</sub>Sn, When at least one kind is contained and Li and the alloy phase which is hard to alloy contain at least one kind in  $\text{Co}_3\text{SnC}_{0.7}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ , or nickel<sub>3</sub>C, the cycle property of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery improves more, and it is equipped with the high performance which is not in the former.

[Translation done.]

**\*NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The above-mentioned negative-electrode active material is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which it is characterized by containing the complex tissue metallic material which consists of an alloy phase which is hard to alloy with the alloy phase alloyed with Li at least in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to have the negative electrode which has for Li the negative-electrode active material in which a dope and a dedope are possible reversibly, the positive electrode which has for Li the positive active material in which a dope and a dedope are possible reversibly, and nonaqueous electrolyte, and Li.

[Claim 2] Above Li and the alloy phase to alloy are a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by containing at least one kind in CoSn, CoSn<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, nickel<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, and nickel<sub>3</sub>Sn.

[Claim 3] Above Li and the alloy phase which is hard to alloy are a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by containing at least one kind in Co<sub>3</sub>SnC 0.7, Co<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>C, or nickel<sub>3</sub>C.

---

[Translation done.]